УДК 541.135.7:541.138.2

РАЗРУШЕНИЕ НИКЕЛЯ И КАДМИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

В.В. Коробочкин, Е.А. Ханова

Изучено влияние различных параметров электролиза под действием переменного тока промышленной частоты на скорость разрушения металлических никеля и кадмия в щелочных растворах. С помощью методов рентгенофазового, дифференциально-термического анализов и термогравиметрии определен фазовый состав продуктов электролиза и его изменение при дегидратации.

В производстве щелочных аккумуляторов в качестве активных масс применяются оксид кадмия (отрицательный электрод) и гидроксид никеля (II) (положительный электрод) [1-3]. Оба соединения получают искусственно методом осаждения с последующей термообработкой [4-7]. Возможность образования оксидных соединений никеля и кадмия отмечается в условиях электролиза с использованием постоянного [7-15] и асимметричного переменного [16-19] тока. Известны работы по окислению металлов при поляризации переменным током [19-25]. Исследователи обращают внимание на тот факт, что разрушение металла электрода может происходить с образованием оксидов металлов как гидратированного, так и негидратированного характера, которые можно выделить в качестве самостоятельной фазы. Однако, в литературных источниках не нашло отражение поведение кадмия и никеля при электролизе переменным током большой плотности.

Настоящая работа посвящена исследованию скорости процессов окисления металлических кадмия и никеля в растворах NaOH при электролизе переменным током промышленной частоты и изучению состава образующихся продуктов.

Исследования кинетики процессов окисления металлических кадмия и никеля проводились на установке и по методике, описанной в [26]. Как показали эксперименты [27, 28], наибольшее влияние на процесс оказывают плотность переменного тока, температура, состав и концентрация электролита. При этом скорость разрушения (коррозии) кадмия и никеля, при одинаковых условиях электролиза, в растворах NaOH примерно в 2…2,5 раза

выше, чем в растворах KOH тех же концентраций. Она резко возрастает с увеличением концентрации NaOH и в исследуемом интервале достигает максимума при 46,5 % масс. [27].

Варьирование параметров процесса, при условии постоянной концентрации гидроксида натрия в растворе электролита (46,5 % масс.), позволило получить экспериментальные зависимости скорости разрушения (*q*) никеля (рис. 1) и кадмия (рис. 2) от плотности переменного тока (*i*) в различных изотермических условиях. Из кривых, приведенных на рис. 1, видно, что скорость разрушения никелевых электродов возрастает с увеличением плотности тока и уменьшается с ростом температуры в интервале 70…100 °C. Максимальная скорость наблюдается при температуре 70 °C, плотности тока 2,2 А/см² и составляет 0,021 г/(см²·ч). Во всех экспериментах образуется тонкодисперсный осадок интенсивного черного цвета.

Зависимости скорости разрушения кадмиевых

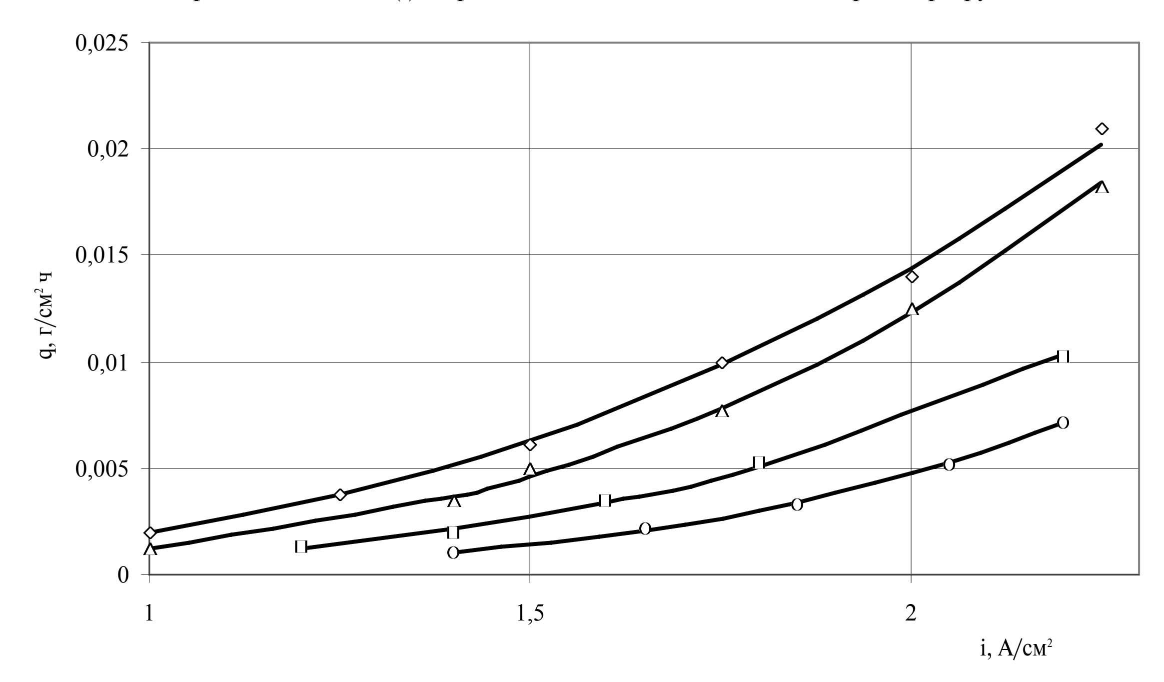


Рис. 1. *Зависимости скорости разрушения никеля от плотности тока при различных температурах (◊ - 70; △ - 80; □ - 90; ○ - 100 °C)*

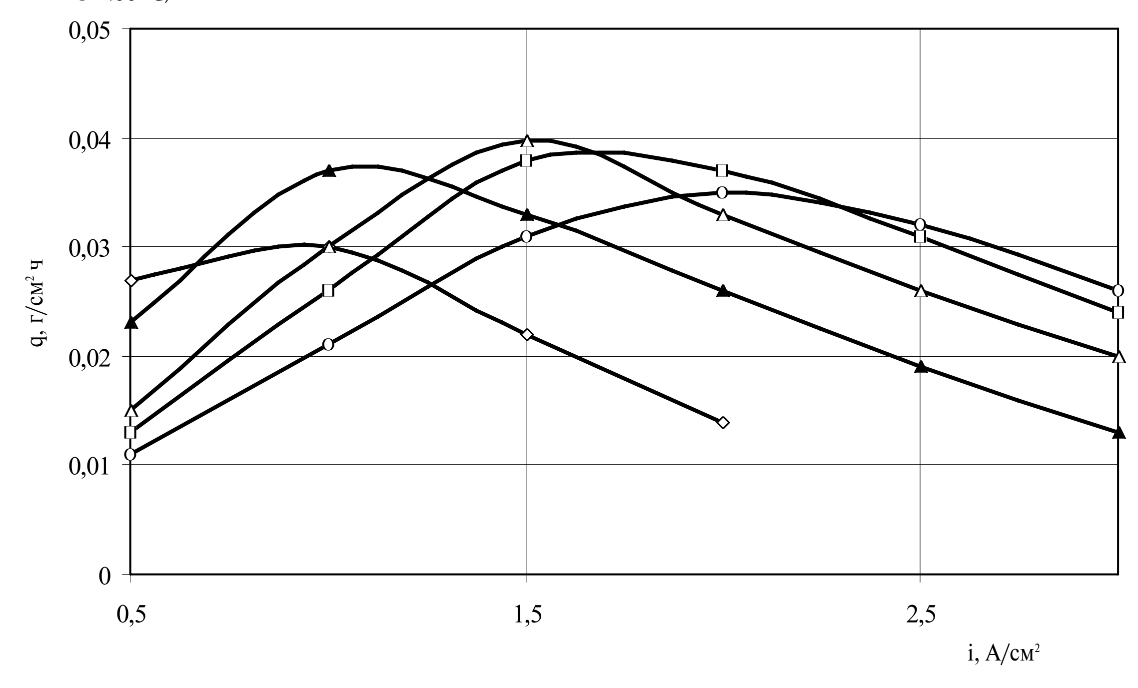


Рис. 2. *Зависимости скорости разрушения кадмия от плотности тока при различных температурах (◊ - 60; ▲ - 70; △ - 80; □ - 90; ○ - 100 °C)*

электродов (рис. 2) имеют подобный вид и характеризуются близким шагом в температурном интервале 60…80 °С вдоль оси абсцисс, который уменьшается с ростом температуры от 80 до 100 °С. Зависимости носят экстремальный характер: с увеличением температуры электролиза максимум скорости разрушения сдвигается в область более высоких плотностей тока. Максимальное значение скорости достигается при температуре 80 °С, плотности переменного тока 1,5 А/см^2 и составляет 0,04 г/(см^2·ч).

Вид кривых в координатах $q = f(i)$ для кадмия отличается от аналогичных зависимостей, полученных для никеля и других исследованных нами металлов: алюминия [29, 30], меди [27], титана [31] - они не имеют экстремума. Причина, по всей видимости, скрыта в механизме процессов, протекающих на кадмиевом электроде при поляризации переменным током. Считается доказанным, что при электролизе как кадмия [11, 32-34], так и никеля [19, 35] наблюдается образование двухслойной пленки. Ближний к металлу слой на никеле представляет собой β-NiOOH, а на кадмии - аморфный CdO. По мнению авторов эти оксидные соединения являются ответственными за пассивацию электродов. Второй слой, ближний к электролиту, состоит из гидроксидов соответствующих металлов $Ni(OH)_2$ и $Cd(OH)_2$.

Учитывая изложенное, можно предположить, что в условиях электролиза металлического кадмия на переменном токе интенсифицируются одновременно два процесса: образование на металле тонкой пленки CdO и кристаллизация на ней рыхлого слоя $Cd(OH)_2$. Увеличение плотности тока способствует росту скорости образования обеих фаз. Восходящие участки кривых (рис. 2) характеризуют случай, когда пленка CdO на электроде является еще недостаточно плотной и скорость окисления металла растет пропорционально. По мере повышения плотности тока, начиная с некоторого момента, за счет увеличения толщины пленки CdO и приобретения ею более совершенной структуры, скорость образования гидроксида кадмия и процесса в целом уменьшается. Рост температуры и возрастание скорости диффузии, в какой-то степени, замедляет эти процессы, что и обусловливает ход приведенных кривых.

Очевидно, что на характер зависимостей влияют процессы окисления-восстановления в системе Cd/CdO и растворения-осаждения $Cd(OH)_2$ [9] при перемене полярности электродов [7].

Высказанные в работах [22, 36] предположения о том, что для кадмия маловероятно образование оксидов за счет возможного разряда собственных ионов в катодный полупериод переменного синусоидального тока, представляются дискуссионными, поскольку наши данные свидетельствуют о существенной скорости образования $Cd(OH)_2$.

Продукты окисления никеля и кадмия отмывались от электролита и высушивались при температуре 105 °С в течение 4-х часов. Порошки осадков исследовались методом дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализа. Фазовый состав определялся на дифрактометре ДРОН-3М ($Cu_{K\alpha}$ - излучение, I=20 мА, U=20 кВ). Идентификацию кристаллических фаз осуществляли на основе данных картотеки ASTM. ДТА проводился с помощью дериватографа фирмы МОМ (Венгрия) в динамическом режиме при скорости нагрева 10 град/мин в интервале от 20…30 до 600 °С для продукта электролиза кадмия и до 900 °С для никеля.

Результаты РФА показали (рис. 3, *а*), что продукт электролиза кадмия, полученный при плотности тока 1,5 А/см^2 и температуре 80 °С, представляет собой гидроксид кадмия двух модификаций: гексагональной β и моноклинной γ. Первой из них соответствуют межплоскостные расстояния 0,469;

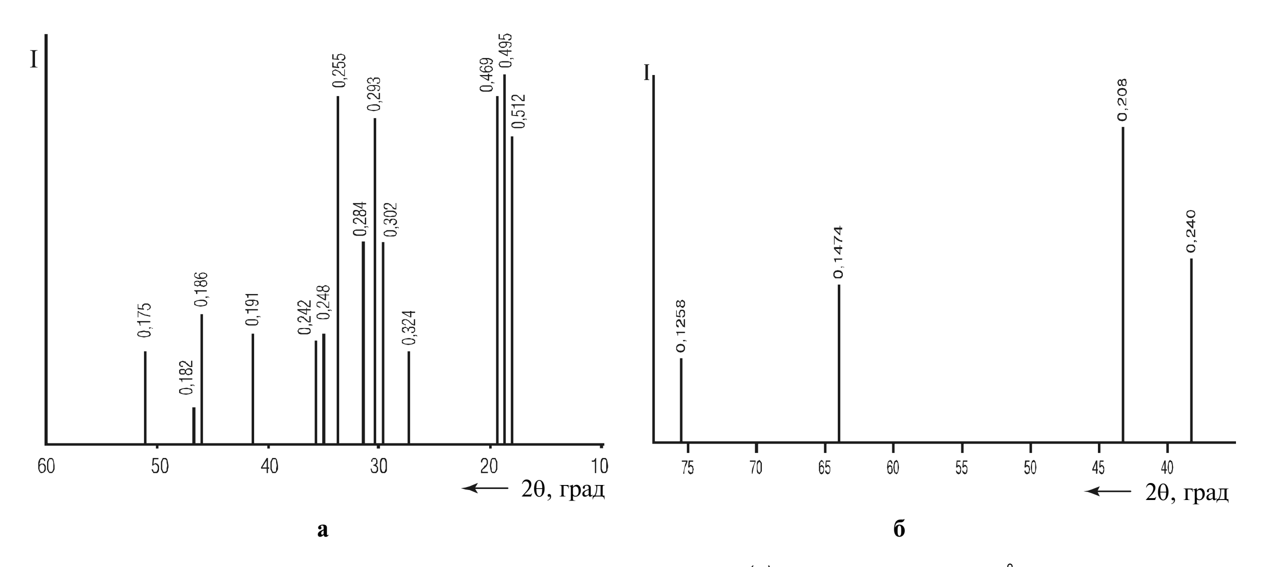


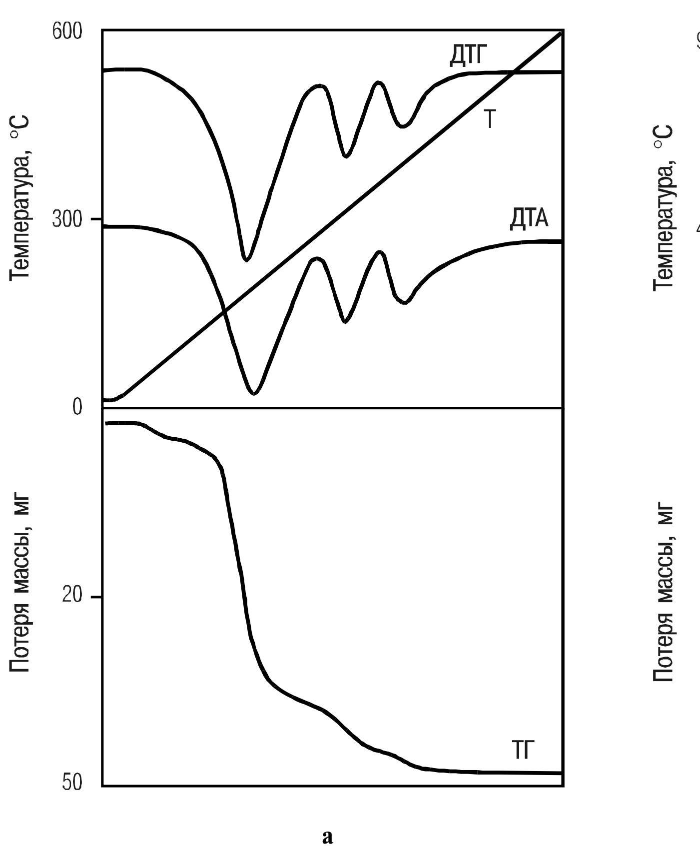
Рис. 3. *Штрихрентгенограммы высушенного продукта электролиза кадмия (а) и прокаленного при 500 °С продукта электролиза никеля (б)*

0,302; 0,255; 0,186 и 0,175 нм. Значениями рефлексов 0,512; 0,495; 0,324; 0,293; 0,284; 0,248; 0,242; 0,191 и 0,182 нм на штрихрентгенограмме представлена γ-$Cd(OH)_2$. Из литературы известно, что при осаждении из солей [4, 5] и анодном растворении кадмия в щелочных растворах [10, 11, 32, 34], т.е. в условиях, близких к равновесным, образуется более устойчивая форма β-$Cd(OH)_2$. В наших экспериментах при поляризации переменным током создаются неравновесные условия проведения процесса, в результате чего становится возможным, наряду с β-формой, электрохимический синтез менее устойчивой модификации γ-$Cd(OH)_2$. По данным РФА обе указанные модификации гидроксида кадмия соизмеримы в количественном соотношении. Относительные интенсивности рентгенографических пиков не всегда соответствуют табличным данным, что может быть характерно для дефектной структуры образовавшегося в процессе электросинтеза на переменном токе $Cd(OH)_2$. Оксид кадмия данным методом не был обнаружен, что может свидетельствовать о его малом количестве, либо об аморфности фазы, как указывалось ранее [11].

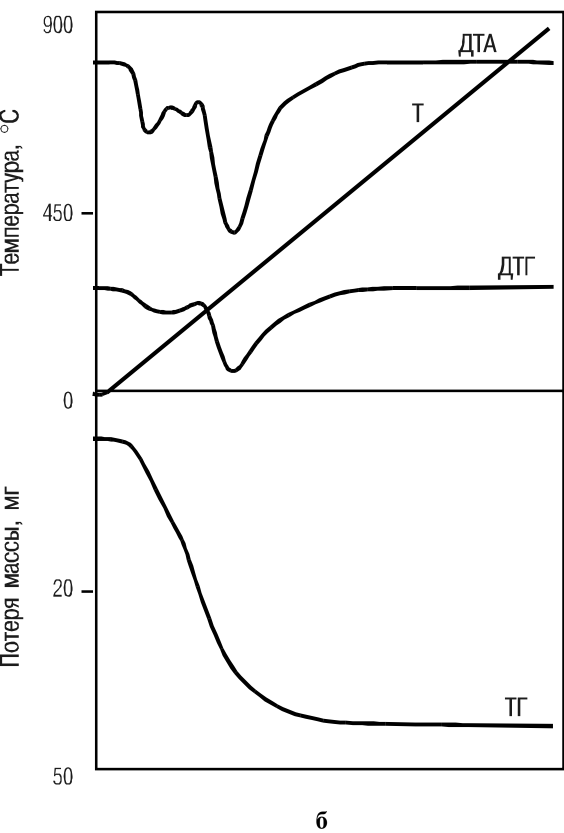
Дополнительно к РФА были проведены ДТА и термогравиметрия (ДТГ и ТГ). Известно [4, 5, 37], что дегидратация гидроксида кадмия, в зависимости от условий получения, наблюдается в интервале температур от 170 до 410 °С. В работе [4] приводятся данные для одного эндотермического эффекта с максимумом при 234 °С, который связан с переходом γ-$Cd(OH)_2$, полученного методом осаждения, в CdO. По мнению авторов [37] таких эффекта два: один узкий и интенсивный при 300 °С, другой, более широкий и менее интенсивный, при 400…415 °С.

Приведенная на рис. 4, *а* дериватограмма гидроксида кадмия, полученного электрохимическим синтезом на переменном токе, содержит три пика, соответствующие эндотермическим эффектам с минимумами при 255, 320 и 390 °С. Наибольший эндоэффект, сопровождаемый потерей массы, равной 10,9 %, приходится на температуру 150…290 °С. Полный переход гидроксида кадмия в оксид заканчивается при температуре 420 °С с общей потерей массы 13,8 %. Эти результаты находятся в согласии с данными, опубликованными в [5], где также зафиксированы три эндоэффекта, связанные с процессами дегидратации гидроксида кадмия, полученного методом осаждения из соли щелочью. Разница заключается лишь в том, что для продукта, синтезированного с помощью электролиза на переменном токе, последний эндоэффект заканчивается при температуре на 30 °С ниже. Это вполне объяснимо с точки зрения различных способов получения $Cd(OH)_2$: смещение максимумов эндоэффектов в сторону более высоких температур наблюдается с увеличением степени старения продукта в маточном растворе, что, по-видимому, имело место в работе [5].

Таким образом, для полной дегидратации гид-



а



б

Рис. 4. *Дериватограммы продуктов электролиза кадмия (а) и никеля (б)*

роксида кадмия, полученного электролизом на переменном токе, температура прокаливания не должна быть ниже 420 °С.

Попытка определения фазового состава высушенного продукта окисления никеля, полученного при плотности тока 2 А/см^2 и температуре 80 °С, с помощью РФА не принесла результата - он оказался аморфным. Прокаливание при температуре 300 °С, с целью перевода в более устойчивую оксидную форму, как рекомендуется в литературе [4, 38], также не дало положительного эффекта, поскольку и в этом случае структура обладает низкой степенью кристалличности.

Проведенный дифференциально-термический анализ (рис. 4, *б*) показал, что продукт представляет собой сложную гидратную систему оксидов никеля. По нашему мнению, первый из эндотермических эффектов в интервале 50…130 °С свидетельствует об удалении свободной влаги из продукта. Второй, в интервале 130…190 °С с максимумом при 155 °С, связан с дегидратацией соединений переменного состава, которая в условиях съемки не имеет термодинамического завершения, о чем свидетельствуют ход кривой ДТА и малое количество удаляемой воды (2,5 % масс.). Максимальное выделение гидратной воды приходится на интервал температур 190...350 °С и составляет 13,9 % масс. В этом интервале завершается дегидратация соединений переменного состава, а также образовавшегося в ходе электролиза гидроксида никеля (II).

Сопоставляя результаты различных исследований, можно отметить, что температуры дегидратации продуктов электрохимического синтеза на переменном токе и полученных в условиях осаждения [6, 39] не согласуются между собой. При использовании метода осаждения наиболее интенсивное удаление воды из продукта, по результатам ТГ, наблюдается при 100…260 °С [6, 39]. По нашим же данным он приходится на интервал температур 190…350 °С. Объяснение указанным разногласиям следует искать в различной природе процессов. Во-первых, использование переменного тока при электролизе предполагает проведение синтеза в неравновесных условиях. Во-вторых, увеличение плотности тока приводит к росту температуры электролита до 70…100 °С и инициирует, по нашему мнению, частичную дегидратацию соединений переменного состава [6]. Оба указанных фактора, безусловно, сказываются на отличиях в составе нашего продукта и продукта, полученного методом осаждения.

Расчеты показывают, что в процессе электролиза образуется оксидная система, которая может быть представлена общей формулой $NiO \cdot 0,84H_2O$. В литературе [1, 6] имеются указания на то, что в условиях электрохимического окисления никеля в щелочных средах возможно образование черного оксида, содержащего активный кислород и не имеющего строгого стехиометрического состава, что, по-видимому, и наблюдается в данном случае. Очевидно, состав продукта может меняться в зависимости от условий электролиза, причем определяющими факторами являются плотность переменного тока и температура электролита. Вид кривых ДТА и ТГ в интервале температур 350…500 °С характеризует, по нашему мнению, процесс кристаллизации аморфной фазы.

Это подтверждают данные РФА продукта, термообработанного при 500 °С. Штрихрентгенограмма приведена на рис. 3, *б*. Из рисунка видно, что обнаружены 4 рефлекса, соответствующие межплоскостным расстояниям 0,240; 0,208; 0,1474 и 0,1258 нм, по совокупности которых прокаленный продукт можно идентифицировать как оксид никеля (II). Незначительные отклонения в интенсивностях полученных пиков от эталонных значений могут указывать на образование в результате электролиза на переменном токе продукта с дефектной структурой. Подобные эффекты были обнаружены ранее для других оксидов металлов, синтезированных в аналогичных условиях [27, 30].

Выводы

1. Разрушения кадмия и никеля при электролизе переменным током промышленной частоты наиболее интенсивно протекает в растворах гидроксида натрия. Скорость процессов увеличивается с ростом концентрации NaOH.
2. Скорость разрушения никеля растет с увеличением плотности тока и снижением температуры электролиза; аналогичные зависимости для кадмия имеют экстремальный характер.
3. Продуктом электролиза кадмия является смесь гидроксидов кадмия β- и γ-модификаций. Температура полной дегидратации с образованием CdO составляет 420 °С.
4. В результате электролиза никеля образуется гидратированный продукт переменного состава, который полностью переходит в NiO при температуре выше 500 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скалозубов М.Ф. Активные массы электрических аккумуляторов. - Новочеркасск: Изд-во НПИ, 1962. - 165 с.
2. Романов В.В., Хашев Ю.М. Химические источники тока. - М.: Советское радио, 1978. - 263 с.
3. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. - Л.: Химия, 1981. - 488 с.
4. Чалый В.П. Гидроокиси металлов. - Киев: Наукова думка, 1972. - 159 с.
5. Low M.I.D., Kamel A.M. The Thermal Decomposition of Cadmium Hydroxide // J. Phys. Chem. - 1965.- V. 69. - № 2. - P. 450-457.
6. Копылович М.Н., Кириллов А.М., Баев А.К. Термолиз совместно осажденных гидроксидов меди(II)-никеля(II) // Ж. прикл. химии. - 2001. - Т. 74. - Вып. 1. - С. 12-18.

7. Okinaka J. On the Oxidation-Reduction Mechanism of the Cadmium Metall-Cadmium Hydrogen Electrode // J. Electrochem. Soc. - 1970. - V. 117. - № 3. - P. 289-295.
8. Львова Л.А., Грачев Д.К., Панин В.А. Изучение анодного окисления кадмия в растворах КОН методом измерения импеданса // Анодное окисление металлов: Сб. статей / Под ред. А.Ф. Богоявленского. - Казань: Изд-во КАИ, 1968. - С. 185-188.
9. Левина В.И. Процессы, происходящие на кадмиевом электроде в щелочном растворе // Сборник работ по химическим источникам тока. - Л.: Энергия, 1972. - Вып. 7. - С. 138-145.
10. Armstrong R.D., Boult E.U., Porter D.F., Thirsk H.R. The Structure of anodic films formid on Cadmium Single Crystals in Alcaline Solution // Electrochimica Acta. - 1967. - V. 12. - № 9. - P. 1245-1248.
11. Huber K., Stucki S. CdO auf Cadmiumanoden in Alkalihydroxid losungen? // Helv. Chim. Acta. - 1968. - H. 3. - № 6. - S. 1343-1347.
12. Попова Д.С., Скалозубов М.Ф. Об анодном поведении никеля в растворах щелочи // Электрохимия. - 1968. - Т. 4. - Вып. 7. - С. 793-797.
13. Ловачев В.А., Оше А.И., Кабанов Б.Н. Влияние pH раствора на пассивацию никеля // Электрохимия. - 1969. - Т. 5. - Вып. 8. - С. 958-960.
14. Заявка 2446258 Франция. Получение $Ni(OH)_2$ высокой степени чистоты. Опубл. 1980.
15. Новосельский И.М., Хакимов М.Г. Кинетика растворения пассивирующей пленки на никелевом электроде // Электрохимия. - 1985. - Т. 21. - Вып. 4. - С. 544-545.
16. Патент 2071994 Россия. Способ получения оксида кадмия // В.И. Заглубоцкий, В.Г. Новиков. Открытия. Изобретения. - 1997. - № 2.
17. Макогон Ю.О., Кудрявцев Ю.Д., Кукоз Ф.И., Фесенко Л.Н. Разрушение никелевых электродов в щелочных растворах // Труды Новочеркасского политехн. ин-та. - Новочеркасск: НПИ, 1970. - Т. 217. - С. 17-21.
18. Черных Ю.Н., Яковлева А.А. Влияние полупроводниковых свойств окисных пленок на электрохимическое поведение окисно-никелевого электрода в щелочных растворах // Электрохимия. - 1970. - Т. 6. - Вып. 11. - С. 1671-1673.
19. Прищепов Л.Ф., Верболь Г.С., Соколов Н.А., Чукаловская Т.В. Поведение никеля в щелочи при поляризации синусоидальным и трапецеидальным токами // Защита металлов. - 1980. - Т. 16. - № 3. - С. 320-323.
20. Шульгин Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе. - Л.: Наука, 1974. - 74 с.
21. А. с. 579346 СССР. Способ получения гидроокисей переходных элементов / Л.П. Шульгин, Ю.И. Балабанов // Открытия. Изобретения. - 1977. - № 41.
22. Семченко Д.П., Кудрявцев Ю.Д., Заглубоцкий В.И. Поведение металлов при электролизе переменным током // Труды Новочеркасского политехн. ин-та. - Новочеркасск, 1974. - Т. 297. - С. 64-68.
23. Макогон Ю.О. Поведение никеля при электролизе переменным током в растворах щелочей: Дис. ... канд. хим. наук. - Новочеркасск: НПИ, 1971. - 124 с.
24. Позин Ю.М., Мирошниченко А.С., Голуб Ю.С., Никольский В.К. Об анодном растворении никеля в КОН // Ж. прикл. химии. - 1971. - Т. 44. - Вып. 11. - С. 2560-2564.
25. Позин Ю.М., Голуб Ю.С. О поведении металлического никеля в растворе щелочи // Ж. прикл. химии. - 1973. - Т. 46. - Вып. 3. - С. 658-660.
26. Косинцев В.И., Пьянков А.Г., Коробочкин В.В., Серебрянская И.В. Исследование кинетики процесса окисления металлов электролизом на переменном токе. Выбор методики. - Деп. в ОНИИТЭХИМ, 18.07.86. № 897-ХП-86.
27. Косинцев В.И., Коробочкин В.В. Электрохимическое окисление металлов под действием переменного тока / Препринт № 31 // Томск: Изд-во Томского научного центра СО АН СССР, 1991. - 18 с.
28. А. с. 1360250 СССР. Способ получения оксида кадмия / Ф.И. Косинцев, В.В. Коробочкин, В.И. Косинцев, А.С. Пронович, Б.В. Лоренский, В.Ф. Тарамжина. Открытия. Изобретения. - 1987. - № 16.
29. Коробочкин В.В., Косинцев В.И., Быстрицкий Л.Д., Ковалевский Е.П. Получение геля гидроксида алюминия электролизом на переменном токе // Неорганические материалы. - 2002. - Т. 38 - Вып. 9. - С. 1087-1090.
30. Коробочкин В.В., Швалев Ю.Б., Косинцев В.И., Быстрицкий Л.Д. Исследование непрерывной технологии геля гидроксида алюминия // Известия вузов. Химия и химическая технология. - 2000. - Т. 43. - Вып. 3. - С. 82 - 86.
31. Ханова Е.А., Коробочкин В.В., Косинцев В.И., Коновалов Д.В. Окисление титана электролизом под действием переменного тока // Всероссийская научно-техническая конференция по технологии неорганических веществ. - Тезисы докладов. - Казань, 2001. - С. 248.
32. Devanathanan M.A., Lakshmanan S. Mechanism and of kinetic of Passivation of Cadmium and Zinc in alkaline Solutions // Electrochimica Acta. - 1968. - V. 13. - № 4. - P. 667-677.
33. Грачев Д.К., Львова Л.А., Покатова Г.М. Исследования в области химических источников тока. - Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1970. - С. 10-16.
34. Breiter M.W., Vedder W. Nature of Anodic Films on Cadmium in Alkaline Electrolytes // Trans. Faraday Soc. - 1967. - V. 63. - № 532. - P. 1042-1051.
35. Иванов А.М., Сальников Л.А., Тимофеева Л.П., Фаворская Л.О. Исследование динамики фазовых превращений в оксидах на поверхности никелевого электрода в щелочном электролите // Электрохимия. - 1985. - Т. 21. - Вып. 10. - С. 1287-1292.
36. Михайловский Ю.Н. Электрохимический механизм коррозии металлов и сплавов: Сборник. - М.: Металлургиздат, 1963. - С. 222-242.
37. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. - Л.: Недра, 1974. - 399 с.
38. Получение и анализ веществ особой чистоты / Под ред. Г.Г. Девятых. - М.: Наука, 1978. - 274 с.
39. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Часть 3. - М.: Мир, 1969. - С. 294-311.